

DIALOG(R) File 350:Derwent World Pat.
(c) 1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002503365 WPI Acc No: 80-21384C/12

XRAM Acc No: C80-C21384

Light transmission glass prodn. - by vitrification of oxide powder
formed by hydrolysis of atomised halogen cpds. with water vapour

Index Terms: LIGHT GLASS PRODUCE TRANSMISSION VITREOUS OXIDE POWDER FORMING
HYDROLYSIS ATOMISE HALOGEN COMPOUND WATER VAPOUR

Patent Assignee: (FUIT) FUJITSU LTD

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 55020277	A	800213	8012	(Basic)
JP 55003017	B	850125	8508	

Reference 7

Priority Data (CC No Date): JP 7893818 (780731)

Abstract (Basic): In the mfr. of a light transmitting glass, e.g. a phosphoric acid series glass from P2O5, Ga2O3, GeO2 and SiO2 as main components, a halogenated cpd. e.g. POCl2, etc. in the atomised state is added to a carrier gas, e.g. O2 gas, etc. then the carrier gas is fed to a reactor with water vapour and heated to cause a hydrolysis reaction and formation of oxide powder. The oxide powder thus obtd. is collected on a support and heated to vitrify the powder.

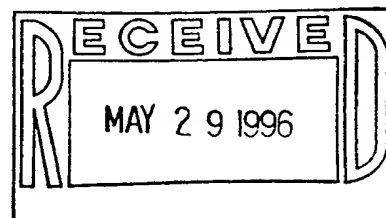
The oxide powder has a larger grain size than that obtd. in a frame hydrolysis process where raw materials in gaseous state are carried along for reaction, because halogenated cpd. is carried along in liquid droplet form to the reactor for hydrolysis. Thus the oxides powder is less scattered during the collecting operation, raising the efficiency of collection for the oxides powder. The method is applicable not only to the phosphoric acid series glass but also to the quartz series glass and gives oxide powder of stable compsn.

File Segment: CPI

Derwent Class: L01; P81; R21;

Int Pat Class: C03B-037/00; G02B-005/17; C03B-008/04; G02B-006/00

Manual Codes (CPI/A-N): L01-A03C; L01-A04; L01-A05; L01-A07A; L01-L05



[Ref. 7]

[28]

1. A process for producing a glass for optical transmission members, comprising the steps of:

i) causing halogen compounds, which serve as raw materials, to be carried in the state of mist by corresponding carrier gases,

ii) feeding the carrier gases, which respectively carry the halogen compounds, into a reactor together with steam,

iii) heating the resulting mixture in the reactor, a hydrolytic reaction being thereby caused to occur in the reactor, oxide particles being formed from the hydrolytic reaction,

iv) collecting the oxide particles on a substrate, and

v) heating and vitrifying the collected particles.

[29]

This invention relates to a process for producing the oxides, which serve as the materials for a glass for optical transmission members, with a good yield such that the composition of the oxides may be stable, and vitrifying the oxides.

[30]

The object of the present invention is to eliminate the aforesaid drawbacks. The present invention provides a novel process for producing a glass for optical transmission members, wherein oxide particles serving as materials for a glass for optical transmission members are produced. With the process in accordance with the present invention, the halogen compounds serving as the raw materials are respectively contained in vessels. The halogen compounds are respectively carried in the state of mist by corresponding carrier gases. The carrier gases, which carry the halogen compounds, and steam are fed into a heated reactor. A hydrolytic reaction is caused to occur in the reactor, and oxide particles are thereby formed. The formed oxide particles are heated and vitrified.

[31]

Figure 2 is an explanatory view showing an apparatus for carrying out an embodiment of the process in accordance with the present invention. In Figure 2, an evaporator 21 contains POCl_3 . A quartz capillary 22 having the openings at both ends are inserted into POCl_3 contained in the evaporator 21. An oxygen gas is fed at an increased flow rate from an oxygen gas supply capillary 23, which has a constricted end, to an upper opening end A, at which the quartz capillary 22 is constricted. As a result, the region in the vicinity of the upper opening end of the quartz capillary comes into the state of reduced pressure, and the

raw material chloride contained in the vessel is conveyed to the upper opening end of the quartz capillary. The conveyed chloride is brought into the state of mist by the oxygen gas, which serves as a carrier gas and is flowing quickly, and the mist of the chloride is fed into a reaction pipe 24. Though not shown, in the same manner as the vessel containing POCl_3 and the quartz capillary inserted into the vessel, the other vessels, which respectively contain GaCl_3 , GeCl_4 , and SiCl_4 , and quartz capillaries inserted into these vessels are located. The oxygen gas, which serves as the carrier gas and is flowing quickly, is blown to the upper opening ends of the quartz capillaries, and mists of GaCl_3 , GeCl_4 , and SiCl_4 are fed into the reaction pipe 24 together with POCl_3 .

At the same time, a carrier gas, such as an oxygen gas, is fed from an oxygen gas supply pipe 25 into an evaporator 26. Deionized water is contained in the evaporator 26 and is heated by a heater 27. radiation image recording and read-out apparatus the carrier gas, such as oxygen, carries steam. The oxygen gas carrying steam is introduced through a steam introducing pipe 28 into the reaction pipe 24. In the reaction pipe 24, the thus introduced steam is jetted as mist from nozzles 29 fitted to the steam introducing pipe 28. The reaction pipe is heated by a heating furnace 30 to a temperature of approximately $1,200^\circ\text{C}$. In this manner, the raw material chlorides and steam, which are fed as mist into the reaction pipe, are heated and undergo a hydrolytic reaction, and the particles

of oxides of phosphorus, gallium, germanium, and silicon are thereby formed in the mixed state. The thus formed oxide particles pass through an constricted end B of the reaction pipe by the aid of the oxygen gas flowing at the increased flow rate and are collected on an end of a quartz shaft 31, which is provided with a rotating and upward movement mechanism. A heater 32 is located around the quartz shaft 31. The oxide particles having been deposited on the end of the shaft 31 are rotated and moved up and are thus heated, fused, and vitrified by the heater. In Figure 2, the reference numeral 34 represents the oxide particles, which have been deposited on the end of the shaft 31, and the reference numeral 33 represents the oxide particles, which have been heated by the heater 32 and vitrified.

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-3017

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和60年(1985)1月25日

C 03 B 37/018
8/04
// G 02 B 6/006602-4G
7344-4G
S-7370-2H

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光伝送体用ガラスの製造法

⑯ 特 願 昭53-93818

⑰ 公 開 昭55-20277

⑱ 出 願 昭53(1978)7月31日

⑲ 昭55(1980)2月13日

⑳ 発 明 者 赤 松 武 志 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
㉑ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 川崎市中原区上小田中1015番地
㉒ 代 理 人 弁 理 士 井 桁 貞 一
審 査 官 青 山 絃 一

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 光伝送体用ガラスを製造する工程において、キャリアガスに原料であるハロゲン化合物を霧状の状態で担持させ、該ハロゲン化合物を担持せるキャリアガスを水蒸気と共に反応器に送入して加熱することにより該反応器内で加水分解反応を起こさせて酸化物粉体を生成させ、該酸化物粉体を支持体上に集め、しかる後集めた粉体を加熱してガラス化することを特徴とする光伝送体用ガラスの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は光伝送体用ガラスの材料である酸化物の組成を安定にした状態で収率良く製造し、該酸化物をガラス化する方法に関するものである。一般に五酸化りん (P_2O_5)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化ゲルマニウム (GeO_2) または酸化ケイ素 (SiO_2) を主成分とするりん酸系ガラスは、原料となる上記の酸化物を、それぞれ、りん、ガリウム、ゲルマニウムまたはシリコンの塩化物の形から気相化学反応によつて生成させると高純度のものが得られるので、光学ガラスとして適している。また上記のりん酸系ガラスは、約1400°Cの温度でガラス化し、石英を侵蝕するアルカリ金属酸化物を含有しないので、ガラス化のための熔融を石英るつぽを用いて行なつてもるつぽの損傷の恐れがない等の利点を有し、光伝送用ファイバの原料として優れた特徴を有している。

このような酸化物スートを得る方法として従来から第1図に示すような火炎加水分解法が用いら

れている。図は上記した酸化物スートを生成するための配管系統の簡略図及び火炎加水分解用の三重バーナの概略図を示している。図において、オキシ塩化りん ($POCl_3$) が収容されている蒸発器1にアルゴンガス供給管2の供給バルブ3を開いて、アルゴンガスを所定量供給して該アルゴンガスに $POCl_3$ を担持させる。また三塩化ガリウム ($GaCl_3$) が収容されている蒸発器4にアルゴンガス供給管5の供給バルブ6を開いてアルゴンガスを所定量供給して該アルゴンガスに $GaCl_3$ を担持させる。このとき四塩化ゲルマニウム ($GeCl_4$) または四塩化シリコン ($SiCl_4$) が収容されている蒸発器7に通ずるアルゴンガス供給管8の供給バルブ9は閉じておく。このようにして $POCl_3$ および $GaCl_3$ のようなハロゲン化合物を担持させたアルゴンガスを三重石英バーナ10の導入口11に導き、酸素ガス供給管12より三重石英バーナの導入口13に導かれた酸素ガスと火炎加水分解反応を効率よく行わせるために混合させて三重石英バーナ10の下部Aに導くとともに、酸素ガス供給管12より三重石英バーナ10の導入口14に酸素ガスを導く。また水素ガス供給管15より三重石英バーナ10の導入口16に水素ガスを供給し、該水素ガス及び酸素ガスを三重石英バーナの下部Bに導いて、上記した $GaCl_3$ 、 $POCl_3$ を担持したアルゴンガス及び酸素ガスと共に火炎加水分解反応を起こさせて、りんとガリウムの複合酸化物である $GaPO_4$ を得て収集容器17に収集していた。次に収集容器17を他の収集容器に交換し

て、アルゴンガス供給管 2 の供給バルブ 3 を開いて POCl_3 が収容されている蒸発器 1 にアルゴンガスを導き、該アルゴンガスに POCl_3 を担持させる。同時にアルゴンガス供給管 8 の供給バルブ 9 を開き、 GeCl_4 または SiCl_4 が収容されている蒸発器 7 にアルゴンガスを導き、アルゴンガスに GeCl_4 または SiCl_4 を担持させる。この時 GaCl_3 の蒸発器 4 に通じるアルゴンガスの供給管 5 の供給バルブ 6 は閉じておく。このように POCl_3 を担持したアルゴンガスを三重石英バーナ 10 の導入口 11 に導き、前述と同様にしてバーナの先端部で火炎加水分解反応を起こさせて、りんとゲルマニウムの複合酸化物スート (GeP_2O_7) またはりんとシリコンの複合酸化物スート (SiP_2O_7) を収集容器に収集する。

このようにして得られたりんとガリウムの複合酸化物スート GaPO_4 及びりんとゲルマニウムの複合酸化物スート GeP_2O_7 またはりんとシリコンの複合酸化物スート SiP_2O_7 をガラスファイバのコア部及びクラッド層として、それぞれ必要な屈折率が得られるように秤取して二重石英るつぼ中に混合した後、加熱してガラス化してからガラスファイバを得ていた。

しかしこのような火炎加水分解法で上記の複合酸化物を収率よくかつ複合酸化物の組成が一定になるように製造するためには、火炎の温度及び原料ガスの流量を一定の値に制御する必要がある。しかし石英バーナの先端が上記の酸化物特に GaPO_4 によって目づまりを起こすため、原料ガス流量の制御が困難であり、また火炎の温度の制御も困難である等の欠点があった。また生成された酸化物スートは微粒子状態で飛散し易く収集が困難で収集効率が悪い等の問題点もあった。

本発明は上述した欠点を除去するもので、光伝送体用ガラスの材料である酸化物粉体を製造する場合において、原料とするハロゲン化合物が収容されている容器中の上記ハロゲン化合物を霧状の形で担持させたキャリアガスと水蒸気とを共に加熱した反応器内に送入し、該反応器内で加水分解反応を起こさせて酸化物粉体を生成する。このようにして生成した酸化物粉体を加熱してガラス化する新規な光伝送体用ガラスの製造法を提供せんとするものである。

以下図面を用いて本発明の一実施例につき詳細

に説明する。

第 2 図は本発明に係る製造法の一実施例に用いる装置の説明図で、図において POCl_3 を収容した蒸発器 2 1 の POCl_3 中に両端開口の石英細管 2 2 を挿入する。該石英細管 2 2 がしぼられた上部開口端 A に、先端が絞られた酸素ガス供給用細管 2 3 から酸素ガスを流速を速めて供給する。このようにすると前記した石英細管の上部開口端の近傍が減圧状態となり、容器内の原料塩化物が石英細管の上部開口端に運ばれる。この運ばれた塩化物が前記した高速のキャリアガスである酸素ガスによって霧状となつて反応管 2 4 内に送入される。図面の都合上省略したが POCl_3 を収容した容器及び容器内に挿入した石英細管と同様な GaCl_3 、 GeCl_4 、 SiCl_4 を収容する容器及び石英細管が同じ様に設置され、やはり石英細管の上部開口端に高速のキャリアガスである酸素ガスを吹きつけ、 GaCl_3 と GeCl_4 と SiCl_4 とが霧状となつて POCl_3 と共に反応管 2 4 中に送入される。

また同時に酸素ガス等のキャリアガスを酸素ガス供給管 2 5 から蒸発器 2 6 中に供給する。蒸発器 2 6 中には純水が収容されヒータ 2 7 によって加熱されるので上記酸素等のキャリアガスは水蒸気を担持する。このように水蒸気を担持せる酸素ガスを水蒸気導入管 2 8 より反応管 2 4 内に導入する。このように導入した水蒸気は反応管 2 4 内において水蒸気導入管 2 8 に開けられたノズル 2 9 によって霧状になつて噴出する。この反応管は加熱炉 3 0 によって約 1200°C 位の温度に加熱される。このようにして反応管内に霧状になつて送入された原料塩化物、水蒸気が加熱されて加水分解反応によって、りん、ガリウム、ゲルマニウム、シリコンの酸化物粉体が混合された状態で生成される。このようにして生成された酸化物粉体は反応管の先端 B を絞り、かつキャリアガスである酸素ガスの流速を速めることで回転上昇機構を有する石英芯棒 3 1 の先端部に収集される。石英芯棒 3 1 の周囲にはヒータ 3 2 が設置されている。このヒータによって芯棒 3 1 の先端に堆積した酸化物粉体は回転上昇することによって上記ヒータで加熱熔融されてガラス化する。図において 3 4 は芯棒 3 1 の先端に堆積した酸化物粉体を示し、3 3 はヒータ 3 2 によって酸化物粉体が加熱されてガラス状となつた状態を示す。

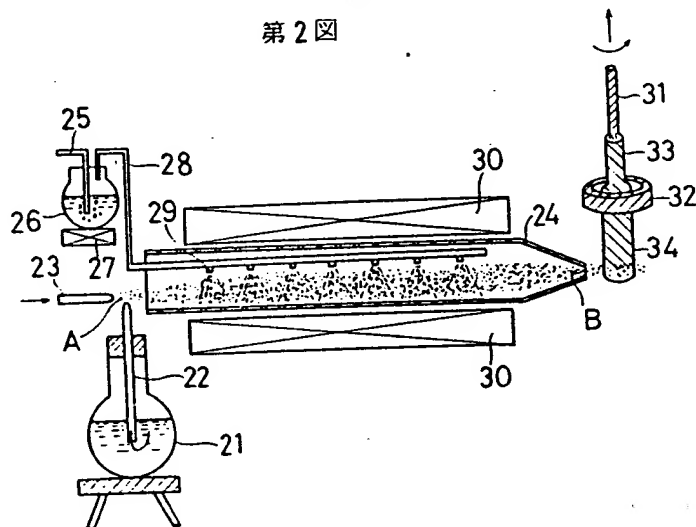
また加熱炉の温度制御が精度よく行われるので、反応時の温度が安定し反応が安定して進むので、生成された酸化物の組成も安定したものが得られるという利点を生じる。

図面の簡単な説明

第1図は従来の火炎加水分解反応法による酸化物の製造装置の概略図で、第2図は本発明に係る酸化物の製造装置ならびに該酸化物をガラス化する製造装置の概略図である。

1 : POCl_3 蒸発器、2 : アルゴンガス供給管、
3 : 供給バルブ、4 : GaCl_3 蒸発器、5 : アルゴンガス供給管、6 : 供給バルブ、7 : GeCl_4 または SiCl_4 蒸発器、8 : アルゴンガス供給管、9 :
10 供給バルブ、10 : 三重石英バーナ、11 : 導入口、12 : 酸素ガス供給管、13、14 : 導入口、15 : 水素ガス供給管、16 : 導入口、17 : 収集容器、21 : POCl_3 蒸発器、22 : 石英細管、23 : 酸素ガス供給管、24 : 反応管、25 : 酸素ガス供給管、26 : 蒸発器、27 : 加熱ヒータ、28 : 水蒸気導入管、29 : ノズル、30 : 加熱炉、31 : 石英芯棒、32 : ヒータ、33 : ガラス化した酸化物、34 : 堆積した酸化物スート。

第2図



第1図

